



TITLE:

溶液内化学反応論と溶媒和ダイナミックス

AUTHOR(S):

森田, 明弘

CITATION:

森田, 明弘. 溶液内化学反応論と溶媒和ダイナミックス. 物性研究 1993, 60(6): 647-676

ISSUE DATE:

1993-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95177>

RIGHT:

溶液内化学反応論と溶媒和ダイナミックス^{*)}

森田 明弘

京都大学理学部化学教室

(1993年11月12日受理)

1 序

大部分の有機化学反応は溶液内で起こることからも分かるように、化学反応の起こる場として溶液は昔から最もポピュラーであった。溶液内での化学反応を分子レベルのふるまいとして理解することは、多くの化学者の共通の目標である。その点に関しては、近年のピコ秒・サブピコ秒時間分解分光の実験技術の果たした寄与は非常に大きい[1]。溶液系に対しては気相の孤立分子系とは違って、通常の周波数領域の分光ではブロードなスペクトルになって詳細な情報を得られないだけに、時間分解実験ははじめて溶液内化学反応を分子科学の対象として本格的にとりあげることを可能としたといえる。それと共に計算機シミュレーションの発達、実験手法の制約をこえて溶液内現象の詳細な知見をもたらしてきた。分子動力学シミュレーションは、ある程度の有限個分子からなるモデル系を適切に定めることのできる局所的な対象についてはきわめて強力な手法であり、近年の誘電緩和の研究などにおいて中心的な役割を果たしてきた[2,3]。

溶液内化学について微視的な知見がある程度まで明らかになってきた現在、溶液内化学反応論の見通しについて考えることが必要であろう。その際に溶液内の化学反応を分子レベルのふるまいとして理解するとは、具体的に何を明らかにすることなのか問題となる。もし与えられた反応系に対して反応速度を *ab initio* に精度良く求めることができることを目標とするの

^{*)} 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

ならば、それは多くの場合ほとんど不可能であろう。例えばポテンシャル障壁越え反応の場合、活性化エネルギーが 0.6kcal/mol 変化しただけでアレニウスの因子 $e^{-\Delta G/k_B T}$ によれば、常温で反応速度はおよそ3倍変化することになるが、それほど精度で自由エネルギーを計算することは近い将来においても望むことができない。そこで反応速度の絶対値を問題にすることができない場合には、当然相対値に着目することになる。例えば、同じ反応系での気相中と溶液中の反応速度の違い、あるいは実際の反応速度と遷移状態理論の予測との比較などは一般的で、そこから溶液中での反応速度の特徴が引き出されてきた。その結果を解釈するためには、溶媒和に対して分子論的な描像を得ることがまず必要である。微視的な溶媒和ダイナミックスはいわば分子動力学シミュレーションが最も得意とする分野の一つで、今までに最も詳しく研究されてきた溶液内現象である [2,3]。そこで微視的な溶媒和ダイナミックスは、溶液内化学反応の分子論とどのように結びつくのかという問題が当面の大きな問題となっている [4]。この問題は下に述べるように長い歴史をもった問題であるが、現実の分子を扱う限りいまなお解決に向かって収束しつつあるとはいえない状況である。

溶液内化学反応にも非常に様々な種類があり、いま反応速度論に限ったとしても一般的に議論することはむずかしい。そこでここでは最も典型的な化学反応として、(一次元) 反応座標上でのポテンシャル障壁を越えて反応系から生成系へ反応が進行する状況を扱ってみよう。このようにいわれる活性化反応は最も遷移状態理論 [5,6,7] の適用しやすいタイプの反応で、気相・液相を問わず多くの化学反応に共通にみられる。このような反応は同じ系に対して気相中と溶液中の両方で観測できることも多く、その反応速度の違いから溶媒和の効果のみを抽出することも可能である。その代表的な例としては、スチルベン光異性化反応や求核置換2分子反応 (S_N2) などをあげることができる。その他にも溶液内特有の反応として、ラジカルやイオンの再結合反応速度のように拡散律速と呼ばれるもの [8] や、電子移動反応のように溶媒和そのものが反応座標を支配するもの [9] も存在する。このような反応に共通することは、反応座標と溶媒和との結合が非常に強く、そのために反応速度自体が溶媒の緩和時間に強く支配されることである。従って反応速度論としてはこれらの反応は別のカテゴリーとして扱われることが多い。ただこれらの反応に及ぼす溶媒和を微視的にみると、ここで扱うような活性化反応に対する溶媒和との共通性はかなり多く、それらの共通点や相違点に着目してみるとこれらの反応のメカニズムを理解する手がかりとしても有効である。

ポテンシャル障壁越えの活性化タイプの反応は1940年代の Kramers の理論 [10] 以来、溶液内反応の微視的理解を得るための鍵として、理論的にも多くの研究者の関心を集めてきた [11,12]。Kramers の理論は、反応速度に対する溶媒和ダイナミックスの影響をはじめて定式化したものであり、その検証と批判は実験的にも理論的にもその後の溶液内反応の研究分野を形づくる上で大きな影響を与えている。本文ではまず Kramers 以来提示されてきた理論的な発展を概観したい。しかし現実にかかる多様な溶液内反応を対象とすると、その反応速度や

反応性を支配する要因は様々であり、溶媒和ダイナミックスの果たす役割を明確に抽出することは實際上困難である。従って多くの研究は、単純なモデルに忠実であると思われるいくつかの反応系に対してのみ集中的に行われてきた。そこで典型的な活性化反応としてもっとも多く研究がなされてきたスチルベンの光異性化反応を例としてとりあげ、その成果をなるべく広くまとめてみる。一見非常に単純な反応に見えるような場合でも、その化学反応のメカニズムに対するある程度まとまった理解を得るためには多くの要因を考察する必要があることがわかり、現在なお多くの研究が進められている。

2 Kramers の理論及びその後の発展

2.1 Kramers の理論

Kramers は溶液内反応のモデルとして、活性化障壁を持った 1 次元ポテンシャルエネルギー面上での Brown 運動を考え、ポテンシャル障壁を越えて反応系から生成系へ進行する定常流束から反応速度を求めた。反応座標上の運動は溶媒和の動的なゆらぎの影響を絶えず受けていることをあらわに考えている点、遷移状態理論と異なっており、その効果は全体の反応速度にたいして無視し得ないことをはじめて示した。

反応座標上でのトラジェクトリーの Brown 運動は、Langevin 方程式によって表される。

$$\dot{p} = K(q) - \eta p + f(t) \quad (1)$$

$$K(q) = -\frac{\partial U(q)}{\partial q} \quad (2)$$

$U(q)$ はポテンシャル、 η は摩擦係数、 $f(t)$ は白色ノイズのランダム力で平均値は 0 である。質量は 1 とおいた。このダイナミックスを、位相空間上での分布関数 $\rho(q, p, t)$ の満たすべき Fokker-Planck 方程式 (Kramers 方程式と呼ばれる) で表すと、次のようになる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -K(q) \frac{\partial \rho}{\partial p} - p \frac{\partial \rho}{\partial q} + \eta \frac{\partial}{\partial p} (p \rho + T \frac{\partial \rho}{\partial p}) \quad (3)$$

ここでボルツマン定数は 1 とした。特に反応座標上の各点で Maxwell-Boltzmann 型の運動量分布が常年实现しているとみなされるときには、分布関数 $\rho(q, p, t)$ は q と p のそれぞれの関数に分離されて

$$\rho(q, p, t) = \sigma(q, t) \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi T}} \exp\left(-\frac{p^2}{2T}\right) \quad (4)$$

となり、 $\rho(q, p, t)$ に対する Kramers 方程式は位置だけの分布関数 $\sigma(q, t)$ に対する Smolchowski

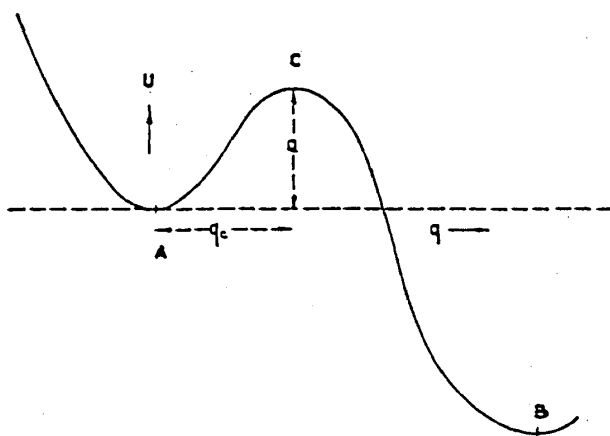


図 1: ポテンシャル障壁越えの模式図 (なだらかなポテンシャルの場合) [10] Fig. 1

拡散方程式

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{K}{\eta} \sigma - \frac{T}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial q} \right) \quad (5)$$

に帰着する。分布関数 $\rho(q, p, t)$ が (4) 式のように表されるのは、ポテンシャル力 $K(q)$ よりも残りの摩擦力 $-\eta p + f(t)$ の方が十分に大きなケースである。すなわち摩擦係数 η が十分に大きく、分布関数の q 方向の変化よりも反応座標と溶媒との間の運動量緩和の方が十分速やかに起こるときである。(5) 式の拡散方程式では、 q 方向の拡散流 w は

$$w = \frac{K}{\eta} \sigma - \frac{T}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial q} \quad (6)$$

で表される。

(3) 以下の式に基づいて、反応速度 $r = w/n_A$ を求める。 w は障壁の頂上での定常拡散流、 n_A は反応系の粒子数で、その間の比としてポテンシャル障壁を単位時間当たり通過する確率が与えられる。その際、活性化障壁 Q は T よりも十分大きいとし、反応系 A 付近での熱平衡は A-B 間の遷移時間よりもはるかに速く達成されるとする。ポテンシャル障壁の頂上 C 付近では図 1 のようになめらかで

$$U \approx Q - \frac{1}{2} (2\pi\omega')^2 (q - q_c)^2 \quad (7)$$

でよく近似されるとする。 Q は A-C 間の活性化障壁の高さ、 $2\pi\omega'$ は障壁の頂上 C での曲率である。また反応系 A での谷底の曲率を $2\pi\omega$ としておく。 U を (7) 式でかくと、ポテンシ

ル障壁を通過する確率 r を解析的に解くことができ、

$$r = \frac{\omega}{2\pi\omega'} \left(\sqrt{\frac{\eta^2}{4} + (2\pi\omega')^2} - \frac{\eta}{2} \right) e^{-Q/T} \quad (8)$$

となることが示される。特に摩擦係数 η が十分大きいとき ($\eta/2 \gg 2\pi\omega'$)、(8) 式は

$$r = \frac{2\pi\omega\omega'}{\eta} e^{-Q/T} \quad (9)$$

となって反応速度 r は摩擦係数 η に反比例する。これは Smolchowski 方程式 (5) とその拡散流 (6) を用いて直接に求めることもできる。逆に摩擦係数 η が小さいとき ($\eta/2 \ll 2\pi\omega'$)、(8) 式は

$$r = \omega e^{-Q/T} \quad (10)$$

となり、これは 1 次元の遷移状態理論で与えられる反応速度である。すなわち (8) 式の反応速度は、 $\eta = 0$ で遷移状態理論と一致し、摩擦係数 η に対する減少関数になっている。

ただし摩擦係数 η が十分に小さいときには、ポテンシャル障壁を通過する確率 (8) がそのまま反応速度を与えるわけではないことに注意する必要がある。(8) 式を導くときには、ポテンシャル頂上付近で (7) 式で近似されるような局所的な領域での定常流を見積もっており、それ以外の部分はあらわに考えずに溶媒との緩和によって熱平衡分布が実現していることを前提としている。しかし溶媒との結合が非常にな弱くなると、反応座標上の運動は溶媒とはほとんど独立に等エネルギー面上を動くようになる。するとポテンシャル頂上付近で受ける溶媒の“摩擦”は十分小さい代わり、障壁越えに伴う反応座標上の運動のエネルギー緩和が非常に遅くなり、反応速度にとってむしろそちらが律速段階となる。(この点は反応座標上の運動が多次元になるとき、Kramers の理論で強く修正を受ける点の一つである。) その場合には $\rho(q, p, t)$ の代わりにエネルギーの分布関数 $\rho(E, t)$ に対する方程式を用いて反応速度を議論すべきである。そこで $\rho(E, t)$ の満たす方程式とその場合の反応速度を導いておこう。溶媒の摩擦力がないうとき反応座標上で周期運動をすると仮定し、 $I(E)$ を 1 周期の囲む位相空間の面積

$$I(E) = \oint p dq \quad (11)$$

と定義する。摩擦力が十分に小さいとして Kramers の式 (3) を 1 周期にわたって平均すると、右辺の第一項と第二項は消えて摩擦力に対する第三項のみ残る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} &= \eta \overline{\frac{\partial}{\partial p} (p\rho + T \frac{\partial \rho}{\partial p})} \\ &= \eta \left(\bar{\rho} + \overline{p \frac{\partial \rho}{\partial p}} + \overline{\frac{\partial}{\partial p} (T \frac{\partial \rho}{\partial p})} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \eta(1 + \bar{p}^2 \frac{\partial}{\partial E})(\bar{\rho} + T \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial E}) \\
&= \eta \frac{\partial}{\partial I}(I\bar{\rho} + TI \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial E})
\end{aligned} \tag{12}$$

ここで

$$\frac{\partial E}{\partial p} = p, \quad \bar{p}^2 = I \frac{\partial E}{\partial I} \tag{13}$$

の関係式を用いた。 $\bar{\rho}(E)dI$ は等エネルギー面上で平均された確率素片である。(12) 式において拡散流 w は

$$w = -\eta(I\bar{\rho} + TI \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial E}) \tag{14}$$

として与えられる。ここで遷移状態領域のエネルギー E_C をもった状態を供給する速さを反応速度とみなすならば、 r はおよそ

$$r \approx \eta \frac{Q}{T} e^{-Q/T} \tag{15}$$

となることが示される。(15) 式では、エネルギー律速の反応速度 r は摩擦係数 η に比例している。

以上の(8)式と(15)式の両方をまとめると、反応速度は摩擦係数 η の増加に対して極大をもつカーブをえがくことが予想され、これを Kramers の turnover と呼ぶ。この議論では溶媒和のダイナミックスが反応速度に及ぼす働きは、二つの要因として示された。一つは反応座標上の運動に対してエネルギー緩和を促進して熱平衡を維持する働きであり、もう一つはポテンシャル障壁を通過する際の“摩擦”としての働きである。前者は低摩擦極限で遷移状態理論よりも小さな反応速度を与える原因となっており、後者は高摩擦極限でやはり同様の結果を与える原因となっている。遷移状態理論が成り立つとすれば、中間的な摩擦係数をもった場合(ほぼ $\omega T/Q < \eta < \omega'$)に限られることになる。Kramers の理論は反応座標上での微視的な確率過程を考慮することによって、遷移状態理論の妥当性と限界を明らかにした意義がある。そして反応速度に対して溶媒和ダイナミックスの果たす役割について、一つの統一的な描像を与えている。

2.2 Grote-Hynes の理論

Kramers の理論がかかえている問題点は、おもに次の三つがあげられる。一つは、ポテンシャル障壁を越える際の量子力学的な「トンネル効果」をまったく考慮していないことである。これはプロトン移動のような場合に重要な問題になりうる[13]。もう一つは、反応座標上の運動を一次元的とみなしていることである。実際の多原子分子の異性化や解離反応などでは、反応座標上の運動を考える際には複数の溶質分子内振動との結合を含めて扱わなければならない

いことが多い。もう一つは、溶媒分子運動の反応座標運動への影響を Langevin 型の Brown 運動で表していることである。Langevin 方程式によって運動が記述されるためには、溶媒のもたらすランダム力の相関時間が反応座標運動の時間スケールに対して無視できることが必要である。これはブラウン粒子が大きく重くて溶媒分子運動よりもはるかにゆっくり運動する場合には成り立つが、溶質分子と溶媒分子が同程度の大きさを持ち、運動の時間スケールも同程度である場合には必ずしも成り立つことが保証されないことは明らかである [14]。これら三つの問題点は Kramers 自身によって指摘されていたことであり、その後の発展の中でこれらの問題点がより詳しく検討されてきた。ここでは第一番目の問題点については別の機会にゆずり、古典力学的なダイナミックスの問題として後の二つをとりあげたい。

これらの中で第三番目の点については、Grote-Hynes の理論 [15] によって一つの解答が与えられた。これは反応座標上の運動を Generalized Langevin 方程式 [14,16] によって記述しなおした理論で、Kramers の理論の自然な拡張になっている。Generalized Langevin 方程式は次の形で与えられる。

$$\ddot{x} = -\frac{\partial G}{\partial t} - \int_0^t d\tau \zeta(\tau) \dot{x}(t-\tau) + R(t) \quad (16)$$

$G(x)$ はポテンシャル関数、 $\zeta(t)$ は一般化された摩擦係数、 $R(t)$ はランダム力であり、 $\zeta(t)$ と $R(t)$ の間には揺動-散逸定理によって

$$\zeta(t) = \frac{1}{k_B T} \langle R(0)R(t) \rangle \quad (17)$$

の関係がある。すなわちランダム力の相関時間に有限の長さをもたせるならば、摩擦係数 $\zeta(t)$ も時間的な遅れを含む形に一般化すれば良いことになる。ランダム力の相関関数が δ -関数ならば、(16) 式は通常の Langevin 方程式に帰着する。実際 $\zeta(t)$ の関数形と相関時間は、Grote-Hynes 理論の立場からはその系と溶媒を特徴づける最も重要な因子である。 $G(x)$ として自由エネルギー関数をとれば、(16) 式の右辺第一項は Potential of mean force からの寄与を表す。Grote と Hynes は Generalized Langevin 方程式のもとで障壁越えの反応速度を議論した。ポテンシャル障壁の頂上付近 $x \sim 0$ で自由エネルギー関数を

$$G(x) = G(0) - \frac{1}{2} \omega_{eq}^2 x^2 \quad (18)$$

と近似し、ランダム力 $R(t)$ には反応座標 x の依存性がないとみなすと、反応速度を解析的に解くことができる [15]。

$$k = \frac{\lambda_r}{\omega_{eq}} k^{TST} \quad (19)$$

ただし λ_r は下の式

$$\lambda_r^2 - \omega_{eq}^2 + \lambda_r \int_0^\infty e^{-\lambda_r t} \zeta(t) dt = \lambda_r^2 - \omega_{eq}^2 + \lambda_r^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{\tilde{\zeta}(\omega)}{\lambda_r^2 + \omega^2} d\omega = 0 \quad (20)$$

を解いて求められる正の特性振動数である。ここでは $\zeta(t)$ の Laplace 変換 $\mathcal{L}(\zeta)(\lambda)$

$$\mathcal{L}(\zeta)(\lambda) = \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} \zeta(t) dt \quad (21)$$

をあらわに用いる代わりに、後の議論のために Fourier 変換

$$\tilde{\zeta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \zeta(t) dt \quad (22)$$

を用いて表しておく。 k^{TST} は同じ自由エネルギー面上での遷移状態理論の反応速度であり、何も摩擦がなければ (20) 式より λ は ω_{eq} と一致して反応速度 k は遷移状態理論の結果 k^{TST} を再現する。(この議論では障壁を越える局所的なダイナミックスのみを扱っており、エネルギー一律速の状況は今のところ問題にしていない。) $\tilde{\zeta}(\lambda) \geq 0$ なので $\lambda_r/\omega_{eq} \leq 1$ となり、遷移状態理論の反応速度は Grote-Hynes 理論の上限になっている。式 (16) と (18) より摩擦がないときには $x(t) \sim e^{\omega_{eq} t}$ のふるまいをし、 ω_{eq}^{-1} はポテンシャル障壁を通過する時間スケールとみなされる。同様に摩擦があるときには漸近形が $x(t) \sim e^{\lambda_r t}$ となることから、溶媒の摩擦によってポテンシャル障壁を通過する時間が ω_{eq}^{-1} から λ_r^{-1} にのびると解釈することもできる。

このように反応速度を定式化すると、溶媒の摩擦係数 ζ の関数形に応じて反応速度がどのように影響されるかを議論することができる。ここではいくつかの典型的な場合に対する描像を提出し、現実系との対応についても考察する。一つには λ_r^{-1} が溶媒運動の時間よりも十分に短いケースがある。(non-adiabatic limit と呼ばれる。) これはポテンシャル障壁を通過する間に溶媒がほとんど動けない場合にあたり、 $\tilde{\zeta}(\omega)$ の形としては λ_r よりもはるかに低振動数成分しか存在しない状況として表される (図 2(a) 参照)。その極限で $\tilde{\zeta}(\omega) = \tilde{\zeta}_0 \delta(\omega)$ とおくと、反応速度 k は

$$k = \frac{\omega_{na}}{\omega_{eq}} k^{TST} \quad (23)$$

$$\omega_{na}^2 = \omega_{eq}^2 - \frac{\tilde{\zeta}_0}{2\pi} = \omega_{eq}^2 - \zeta(t=0) \quad (24)$$

となる。反応速度の遷移状態理論からのずれは、 ω_{eq} と ω_{na} との比として表される。 ω_{eq} は x の各点で熱平衡溶媒和を保っているときのポテンシャル頂上での反応座標方向の曲率を与えるのに対して、 ω_{na} は $x=0$ での溶媒和に溶媒分子が固定された状況での反応座標方向の曲率を与える。(このことは直観的に明らかであるが、ハミルトニアンに基づく後の議論をふまえて定量的にも示すことができる。) $x=0$ からずれたときには平衡溶媒和の方が安定化が大きいことを反映して、 ω_{na}^2 は ω_{eq}^2 よりも常に小さく $k/k^{TST} < 1$ となる。特に溶媒と反応座標との結合が大きく ($\zeta(t=0)$ が大)、 $\omega_{na}^2 < 0$ となる場合には (23) 式は成り立たなくなるが、これ

は溶媒分子が動かない状況下では $x = 0$ がポテンシャルの頂上ではなく、むしろ極小点になってしまう状況に対応している。これは典型的な caging の状況を表していることになる。

上の場合のように振動数領域で摩擦係数 $\tilde{\zeta}(\omega)$ がデルタ関数となるケースとは反対に、時間領域で摩擦係数 $\zeta(t)$ がデルタ関数になる極限的状況も考えることができる ($\zeta = 2\zeta_0\delta(t)$ で adiabatic limit と呼ばれる)。この場合摩擦が時間的な遅れを含まないので、Generalized Langevin 方程式 (16) は通常の Langevin 方程式

$$\ddot{x}(t) = -\frac{\partial G}{\partial x} - \zeta_0 \dot{x}(t) + R(t) \quad (25)$$

に帰着し、揺動-散逸定理 (17) によってランダム力 $R(t)$ の相関時間も無限小でなければならない。すなわちこの場合 Grote-Hynes 理論は Kramers 理論に帰着する。この状況が厳密に成り立つ条件を振動数領域でみれば、図 2(b) のように摩擦係数 $\tilde{\zeta}(\omega)$ が振動数に依存しない場合として表される。時間的な遅れを含まない摩擦係数 ζ は、一般化された (時間的な遅れを含む) 摩擦係数 $\zeta(t)$ を用いて表せば

$$\zeta = \int_0^\infty \zeta(t) dt = \tilde{\zeta}(\omega = 0) = \mathcal{L}(\zeta)(\lambda = 0) \quad (26)$$

となる。そこで Kramers 理論での摩擦係数は時間的な遅れを含まないので、 $\mathcal{L}(\zeta)(\lambda) = \zeta$ が λ によらず一定とみなされる。この場合 (20) 式より、 $\mathcal{L}(\zeta)(\lambda > 0) < \mathcal{L}(\zeta)(\lambda = 0)$ のもとで、Kramers 理論の反応速度は実際上常に Grote-Hynes 理論より小さな見積もりを与える。これは溶媒摩擦に時間的な遅れ (振動数依存性) を取り入れるときに、ポテンシャル障壁頂上付近で受ける摩擦力は $\tilde{\zeta}(0)$ の値よりも実効的に小さくなることを意味している。一般にポテンシャル障壁頂上での曲率 ω_{eq} が小さい場合ほど、 λ_r が 0 に近づくので Kramers 理論と Grote-Hynes 理論との差が小さくなり、つまり反応速度に対する摩擦の時間的な遅れの効果が小さくなるといえる。

またここで Grote-Hynes 理論と遷移状態理論の関係を明らかにしておきたい。Grote-Hynes 理論と遷移状態理論の反応速度の差を (19) 式と (20) 式を用いて表すと

$$\begin{aligned} k - k^{TST} &= \left(\frac{\lambda_r}{\omega_{eq}} - 1 \right) k^{TST} \\ &= -\frac{k^{TST}}{\omega_{eq}(\lambda_r + \omega_{eq})} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\lambda_r^2}{\lambda_r^2 + \omega^2} \tilde{\zeta}(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (27)$$

となる。(27) 式をみると $\tilde{\zeta}(\omega)$ の積分の中に $\lambda_r^2/(\lambda_r^2 + \omega^2)$ という因子がついていて、 λ_r 以下の遅い振動数成分の摩擦係数が比較的強調されている。すなわち遷移状態理論からのずれを引き起こすのは、溶媒からの摩擦の内 λ_r 以下の小さい振動数成分の寄与が大きいことがわかる。

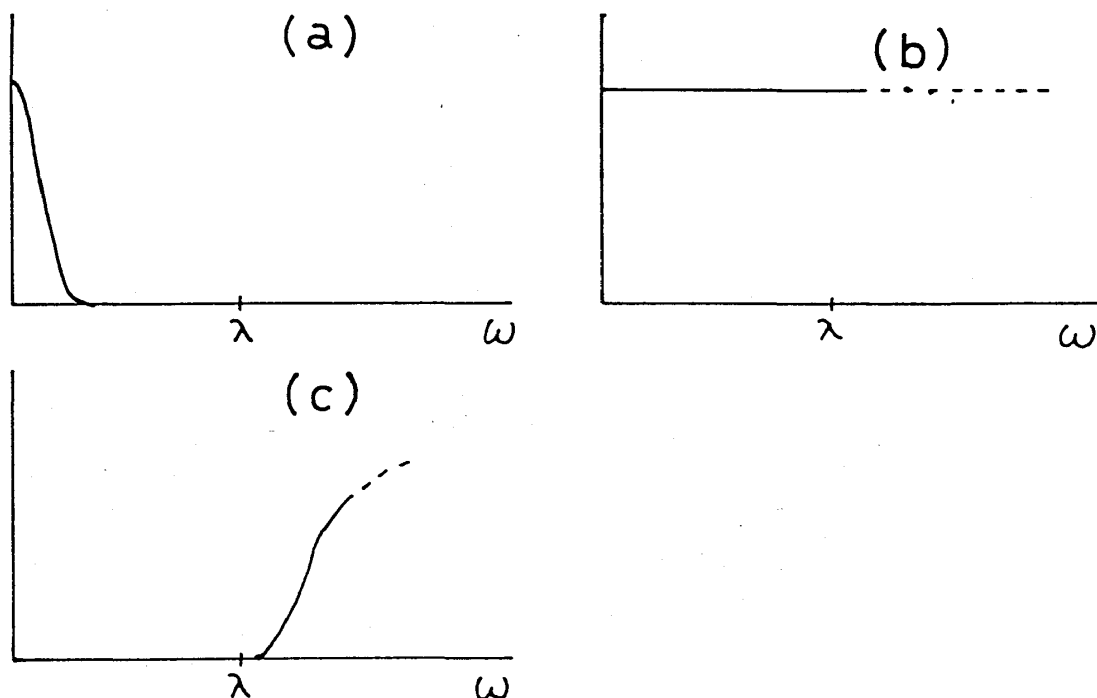
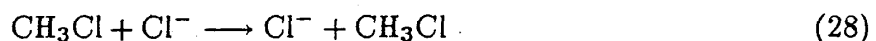


図 2: Grote-Hynes 理論における摩擦係数スペクトル $\tilde{\zeta}(\omega)$ の 3 つの典型例 (a) non-adiabatic limit, (b) adiabatic limit (Kramers' case), (c) 遷移状態理論

溶液内反応における遷移状態理論では、溶媒和の効果は反応座標上の各点で熱平均されてポテンシャル関数の中に取り込まれているだけである。この前提が破れるのは反応座標運動にたいして熱平衡溶媒和が追従できなくなるときであり、ポテンシャル障壁を越える時間スケール λ_r^{-1} よりも遅い溶媒運動の成分の寄与が遷移状態理論からのずれをひきおこすといえる。遷移状態理論がそのまま成り立つとすれば、障壁を越える時間スケール λ_r^{-1} が溶媒運動よりも十分にゆっくりで、しかも振動数 $0 \sim \lambda_r$ の領域で $\tilde{\zeta}(\omega)$ が成分をほとんどもたないケースであるといえる (図 2(c) 参照)。

Hynes らはさらにこの理論を現実系に適用して、反応速度及び摩擦係数 $\tilde{\zeta}(\omega)$ の関数形の特徴を明らかにしている。溶液内での求核置換 2 分子反応 (S_N2) の一つ



は、彼らによって詳しく調べられた系である [17,18,19]。この反応は対称的な 1 次元活性化反応で、ポテンシャルエネルギー面や溶液内での自由エネルギー面もすでに求められている [20,21]。

彼らはこの系について水溶液中で分子動力学シミュレーションを行って摩擦係数 $\zeta(\omega)$ と反応速度係数 k/k^{TST} を求め、摩擦係数と自由エネルギー関数から求めた Grote-Hynes 理論の反応速度係数と分子動力学計算の結果を比較した。その結果、反応速度は Grote-Hynes 理論でよく表現され、特に non-adiabatic の領域 (式 (23), 図 2(a)) にあてはまることが明らかにされた。この系の場合には、常温で $\lambda_r \simeq 500\text{cm}^{-1}$ であり、 $\zeta(\omega)$ の大部分の成分はそれよりも低波数側に集中している。この系の反応速度は、遷移状態理論も Kramers の理論もどちらも適用できないことがわかった。

Grote-Hynes の理論が現実系との対応においてかなりの成功をおさめた理由は何なのか。それを考察するためには、Generalized Langevin 方程式ではなく、溶質-溶媒系のハミルトニアンに戻って考える方が便利である。Generalized Langevin 方程式は、反応座標上の運動に対しては次のハミルトニアン

$$H = \frac{1}{2}p^2 + G(x) + \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2}P_j^2 + \frac{1}{2}(\omega_j Q_j + \frac{C_j}{\omega_j}x)^2 \right\} \quad (29)$$

によるダイナミックスと等価である。ここで Q_j , P_j はそれぞれ溶媒分子振動の j 番モードの基準座標と共役運動量であり、溶媒座標と反応座標は 1 次の結合項をもつ。(29) 式のハミルトニアンのもとでの運動を反応座標 x 上に射影することによって、(16) 式の Generalized Langevin 方程式を容易に得ることができる。この際、摩擦係数 $\zeta(t)$ とランダム力 $R(t)$ は

$$\zeta(t) = \sum_j \frac{C_j^2}{\omega_j^2} \cos \omega_j t \quad (30)$$

$$R(t) = - \sum_j \left\{ C_j \left(\frac{C_j}{\omega_j^2} x(0) + Q_j(0) \right) \cos \omega_j t + C_j \frac{P_j(0)}{\omega_j} \sin \omega_j t \right\} \quad (31)$$

と表される。さらに反応座標 x 上での Grote-Hynes 理論は、溶質-溶媒全系の多次元配位空間 (x, Q_i) 上での遷移状態理論と等価であることを示すことができる [22]。その際、生成系と反応系を分ける分割面は $x = 0$ の面ではなく、 (x, Q_i) 空間で原点を通る任意の平面の中から反応流束が最小となるように最適化される。すなわち、遷移状態に溶媒座標 Q_i の依存性をあらわに含める余地を与えることによって、1次元での遷移状態理論が改善され、Grote-Hynes 理論を再現することになる。そのとき分割面と垂直な方向での曲率が λ_r になることが示される。

溶質-溶媒全系のハミルトニアン (29) 式の中の重要なポイントは、溶媒座標の基準振動展開及び溶質-溶媒間の一次の結合項の物理的意味である。溶媒運動が基準振動として良く記述されるのは、運動の連結性が保たれているような十分に短時間での振る舞いだけである [23]。すなわちこの理論の妥当性は、ポテンシャル障壁近傍の非常に短時間での現象で化学反応速度が支配されるという前提のもとに成り立っていると考えられる。また、溶質-溶媒間の結合項

に1次よりも高次の項が含まれないことは、Generalized Langevin 方程式に翻訳するならば、摩擦係数 $\zeta(t)$ 及びランダム力 $R(t)$ が反応座標 x に依存しないことを意味している。しかし、実際の反応に対してこの仮定が一般的に成り立つとは必ずしも考えられない。たとえば先に述べた $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ の $\text{S}_\text{N}2$ 反応のように電荷移動を伴うような反応の場合でいえば、遷移状態前後で一方の塩素原子から他方の塩素原子に電荷が急激に移動するのに伴って、極性溶媒との相互作用の様子も急激に変化することが当然予想される。そのような場合、溶媒との相互作用も反応座標 x に依存するとしなければならず、溶質-溶媒間結合項にも高次の項が含まれてくる。摩擦係数やランダム力が反応座標に依存しないとみなす仮定は、反応座標上のごく限られた範囲でのみ成り立つものであり、(29) 式のハミルトニアンは空間的にもポテンシャル障壁頂上のごく近傍での振る舞いに対してのみ有効である。Grote-Hynes の理論の背景には、化学反応を支配する動力学が多くの場合時間的・空間的に局在しているという事情がある。溶液内のように気相中よりも運動の連結性がこわれやすい状況の中では、気相反応よりもその事情が顕著であるといえる。この事情については、次の 2.3.1 節でさらに考察する。

2.3 反応座標の多次元性

Kramers 理論のもう一つの問題点としては、反応座標上の運動の多次元性、あるいは反応座標とほかの分子内振動との結合を正しく扱っていないことである。反応座標以外の分子内振動を一種の熱浴とみなして溶媒運動と同じように扱うことも原理的には可能であるが、実際に反応座標に及ぼす影響が溶媒の効果とは質的な違いをもつ場合にも妥当な扱いとなるかどうかは検討を要する。いずれにせよ反応座標の多次元性を問題にするときには、分子内ポテンシャルエネルギー面の形状を正しく理解することが必要である。そのため動力学の範囲内で一般論をたてることは困難であり、理論的な説明はほとんどが今後の研究にまかされているといえてよい。しかし運動の多次元性は多くの化学反応にとって本質的であり、その影響として考えられる要因を典型的なポテンシャル面の特徴をふまえて明らかにしておくことは今後の研究にとっても必要であろう。以下では二つの典型的な場合について、多次元性の効果を考察してみたい。

2.3.1 ポテンシャル面の曲率効果 — 変分的遷移状態理論 —

運動が多次元的であることによって遷移状態理論が破綻する例は、気相反応でもしばしばみられる。最も代表的な例は3原子の組み替え反応



で、 H と H' は相対的に質量の重い原子、 L は質量の軽い原子を表す場合である。3原子を共線的とすれば2つの内部自由度をもつが、このとき運動エネルギーを対角的とする座標平面上

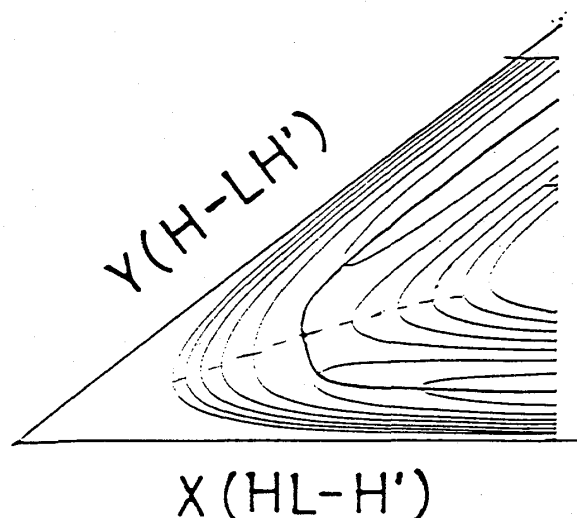


図 3: $H-L-H'$ 型 3 原子組み替え反応のポテンシャル面模式図。太線は極限的反応経路、点線はポテンシャル鞍点を通る遷移状態の分割面。

でポテンシャル面をかくと、図 3 のように 2 つの軸 $x(HL-H')$ と $y(H-LH')$ のなす角は質量効果を反映して小さくなる。そのため図 3 上のポテンシャル鞍点（遷移状態）から反応系と生成系の両方に対して最大勾配線をひいて極限的反応経路 [24,25] を定義すると、一般にポテンシャル鞍点近傍で大きな曲率をもつ。従ってこのポテンシャル面上では、反応系から生成系へ向かって遷移状態を通過する流束のかかなりの部分ははねかえされて生成系に到達しないため (recrossing)、遷移状態理論で見積もられる反応速度は明らかに過大評価となる。同様のメカニズムは、溶液内反応の場合にも考慮される必要があるだろうか。反応経路の曲率効果はポテンシャルの 3 次微分以上の効果で、2 次までを含んだ (29) 式のハミルトニアンでは記述することができない。(32) のようなタイプの反応を Grote-Hynes の理論で扱うならば、反応経路の曲率を無視してポテンシャル鞍点のごく近傍のダイナミックスのみで反応速度を議論することになる。その場合には溶媒の摩擦に由来する局所的な recrossing の影響のみを考慮し、より大域的な反応経路の曲率に由来する recrossing を無視している。溶液内で大域的な反応座標運動の連結性が壊れやすいならば後者の影響を無視してもかまわないといえるが、実際に後者の影響がどの程度ありうるのかを明らかにする必要がある。

気相反応における後者の影響を取り入れる有力な方法として、変分的遷移状態理論 [26] がある。これは一種の遷移状態理論であるが、遷移状態を表す分割面を通過する流束は実際に反応系から生成系に進行する分よりも recrossing の分だけ常に大きいことを利用して、流束を最

小とするように遷移状態の分割面のとりかた自体を最適化する方法である。最適化された分割面がポテンシャル鞍点上にある場合には通常の遷移状態理論と同じであるが、ポテンシャル鞍点上からずれる場合には通常の遷移状態理論よりも改善された反応速度の予測を与えることができる。図3のように2つの軸 $x(HL-H')$ と $y(H-LH')$ のなす角が小さい場合には、ポテンシャル鞍点を通る分割面上で流束の通りうる間口がとくに広いので、変分的に最適化した分割面はポテンシャル鞍点からはずれる傾向がある。Garrett ら [27] は (32) の反応を実際に溶液内でシミュレーションし、反応経路の曲率が及ぼす影響を議論している。ポテンシャル関数としては、3原子系に対する経験的な LEP S ポテンシャル $V_0(q)$ [28] の他に、調和振動子集団の溶媒及び双1次の溶質-溶媒相互作用項を加えている。

$$V(q, Q) = V_0(q) + \frac{1}{2}(Q - Cq)^T \cdot \Omega^2 \cdot (Q - Cq). \quad (33)$$

q は溶質系内の自由度を表す2次元ベクトルで、ポテンシャルの3次微分以上の効果は $V_0(q)$ の中にのみ含まれる。(33)式のハミルトニアンは q が多次元的であることを除けば(29)式と同じである。実際(29)式の場合と同様にして、溶質-溶媒全系 (q, Q) に対する遷移状態理論は、Grote-Hynes 理論の多次元版 [29] を与えることを示すことができる。その場合の摩擦係数 $\zeta(t)$ とランダム力 $R(t)$ は次のようになる。

$$\zeta(t) = C^T \cdot \Omega^2 \cdot \cos(\Omega t) \cdot C \quad (34)$$

$$R(t) = C^T \cdot \Omega^2 \cdot \cos(\Omega t) \cdot (Q(0) - Cq(0)) \\ + C^T \cdot \Omega \cdot \sin(\Omega t) \cdot P(0) \quad (35)$$

彼らは(33)式のハミルトニアンのもとで分子動力学シミュレーションを行って反応速度を求め、溶質-溶媒全系に対する遷移状態理論(多次元 Grote-Hynes 理論)及び変分的遷移状態理論の結果と比較することによって、反応経路の曲率効果を調べた。その結果の一例を図4に示す。横軸は(換算)摩擦係数、縦軸は気相中の遷移状態理論に対する相対的な反応速度を表す。○はシミュレーションの結果、□は多次元 Grote-Hynes 理論、△は変分的遷移状態理論の値である。図のように低摩擦のときには遷移状態理論(多次元 Grote-Hynes 理論)と実測値とに不一致が大きくみられるが、高摩擦になるにしたがってその不一致が小さくなる。これは低摩擦のときには反応経路の曲率効果が反応速度に強く影響するが、高摩擦になると溶媒摩擦の効果が支配的になって曲率効果の影響が小さくなることを意味している。変分的遷移状態理論は低摩擦の領域を除いては Grote-Hynes 理論よりもよく実測値と一致していることがわかる。

しかし現実系の場合に適用してみるならば、例えば前に扱った $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^-$ の水溶液中反応については前節の adiabatic limit (slow solvent) のケースにあたり、かつ(換算)摩擦係数 $\eta^* \simeq 6$ とほぼ見積もられる。これは図4の中では低摩擦領域に当たり、ポテン

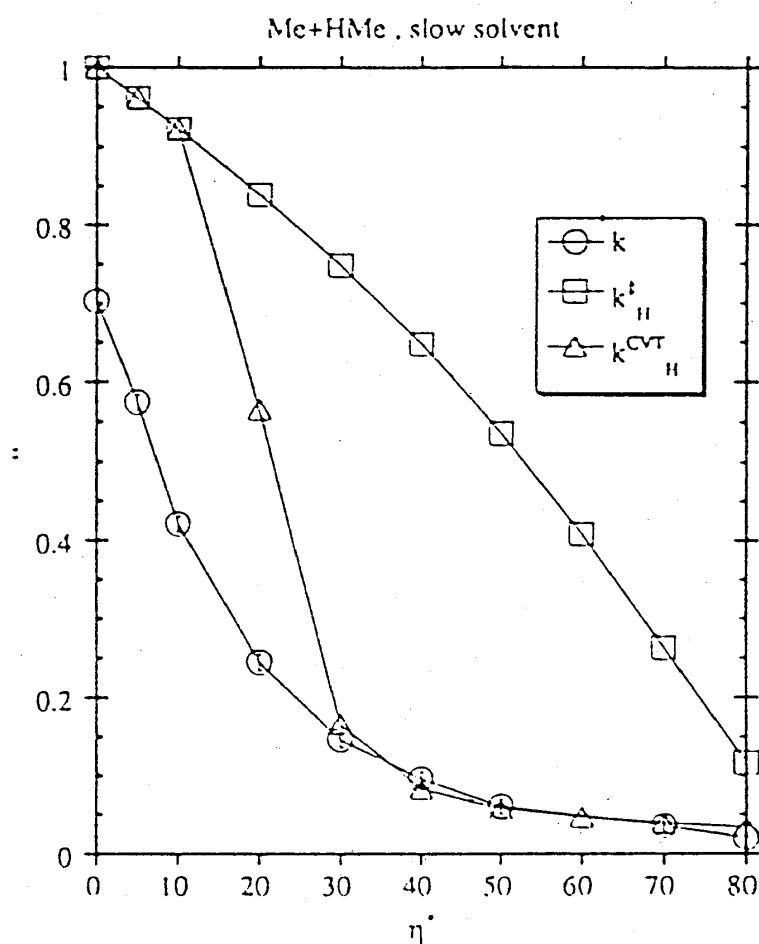


図 4: $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3$ 反応の反応速度係数。図の説明は本文 2.3.1 節参照。[27] Fig.12(b)
slow solvent

シャル面の曲率効果が現れる場合に対応する。この領域では多次元 Grote-Hynes 理論と実測値との不一致が大きく、またその差は変分的遷移状態理論によっても埋められていない。(ただしこの S_N2 反応の場合には、質量比が $M(\text{Cl})/M(\text{CH}_3) \simeq 2.4$ であり、図 4 の場合の質量比 $M(\text{CH}_3)/M(\text{H}) \simeq 15$ よりも小さく、反応経路の曲率効果が図 4 ほど強調されるわけではない。) この系では溶質-溶媒間に比較的強い静電的相互作用があるため、必ずしも特に摩擦の小さい場合であるとはいえない。むしろ変分的遷移状態理論が有効となる領域は実際の系に対しては非常に高摩擦の場合に当たり、いわば caging (かご効果) のおこりやすい状況になっている。もしも caging が起こっているならばポテンシャル鞍点付近で $\text{H} \cdots \text{L} \cdots \text{H}'$ の 3 原子が溶媒 cage に閉じこめられて何度も recrossing を起こすため、通常の遷移状態理論が特に反応速度を過大に見積もる近似となる。そのときには溶媒 cage の生成・消滅に関わるように分割面の位置を反応系または生成系の側にずらす方がよい近似となることは、物理的にも予想できることである。現実の溶液系では必ずしも変分的遷移状態理論が適用できるとは限らないが、しかし一般に溶液内反応の場合にも反応経路の曲率効果を見捨てることはできないといえる。この効果は (i) 反応系の質量比が大きく、(ii) 溶媒の摩擦が小さく、(iii) 反応座標運動にたいして溶媒の緩和時間が遅い場合に強く表れやすい。後者の二つは、溶液内でも反応座標運動の連結性が保たれやすい条件である。

2.3.2 溶媒和と分子内振動 — Sumi-Marcus 理論 —

上のような単純な原子組み替え反応とはまた違った状況のポテンシャル面において、反応の多次元性あるいは反応座標と分子内振動との結合が反応速度に及ぼす影響を議論した代表的な理論として、Sumi-Marcus 理論 [30,31] がある。この理論は主として電子移動反応に対して立てられた理論であるが、反応の多次元性についての示唆を与えるのでここでその内容の概略をみておきたい。電子移動反応に対する従来の Marcus の理論 [32] では、溶媒和の揺らぎに駆動されて反応が進行すると考え、溶質の感じる溶媒の誘電分極を反応座標とみなして自由エネルギー面上での活性化プロセスとして取り扱われる。実験的にも理論的にも極性溶媒中での電子移動反応速度と溶媒分極の緩和時間との関係が特に多く議論されてきた [33,34,35,36,37]。この問題を現実系に即して考えるときの重要なポイントはおもに三つあると考えられる。一つはポテンシャル面とくに電子移動前後の非断熱結合項の大きさと、これが小さいときには非断熱遷移が反応速度に強く影響する [38]。もう一つは誘電分極の緩和過程の特徴であり、とくに Debye 型の拡散過程として扱うことの妥当性である。この点については、近年分子動力学シミュレーションの成果によって詳細な情報がもたらされてきた [2,3]。もう一つは反応座標の取り方の問題で、特に電子移動前後で平衡分子構造が変化する場合の分子内自由度の寄与である [39]。Sumi-Marcus の理論は、溶媒の及ぼす揺らぎと共に分子内振動による揺らぎも電子移動反応速

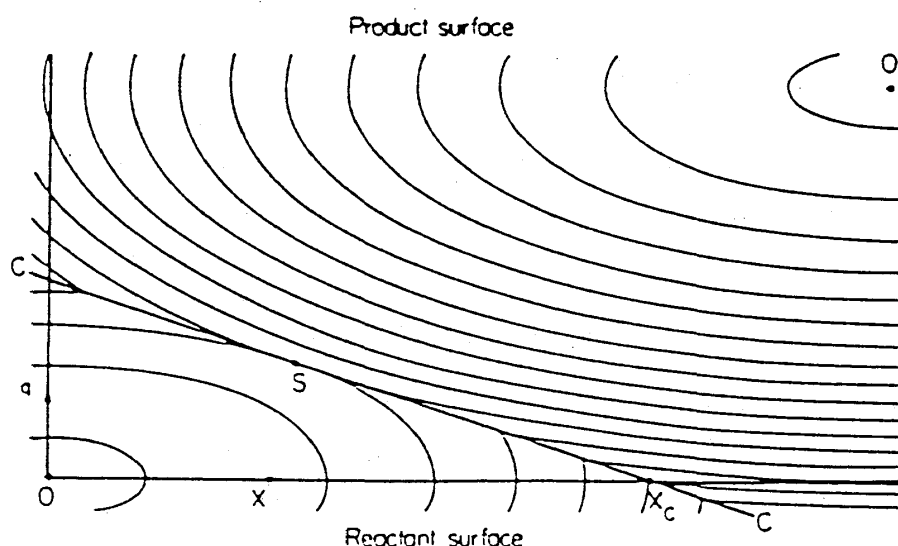


図 5: Sumi-Marcus の 2 次元ポテンシャル模式図 [30] Fig.1

度に対して無視し得ない役割をもたらすことを明らかにした。

溶媒の及ぼすランダム力は生体高分子などにおいて数 \sim 数十 cm^{-1} 以下の大きなゆっくりした運動と強く結合するのに対して、分子内振動はそれよりもはるかに高振動数まで寄与することから、両者のゆらぎは時間スケールとして異なっていると考えられる。その状況を最も単純にモデル化することを試みるならば、2次元座標空間上の運動とみなすことである。溶媒運動と強く結合したゆっくりした運動に対応する座標を X とし、分子内振動の座標を x とする。2次元空間上のポテンシャル面を図5のように模式的にかくとき、生成系と反応系を分ける面が特にどちらかの軸に平行に近いという状況でなければ、遷移状態の分割面を越えるためには両方のモードが共に寄与しうることになる。このようなポテンシャル面上での運動においては、 X 軸上の比較的ゆっくりした拡散的な運動によって分割面を越えていく経路のほかに、それよりもはるかに速い時間スケールでの x 軸上での運動にともなって分割面を越えていく経路も存在することになり、この後者の経路が反応速度に対して大きな寄与をすることができる。(このとき X 軸上のゆっくりした拡散運動が必ずしも律速段階となるわけではないことに注意。) この状況を反応系の X 座標上の分布関数 $P(X;t)$ の時間発展として表してみよう。 X 軸上の運動は拡散方程式によって表すことができるが、 x 軸上の運動に伴って反応系から生成系へ反応が起こる時間スケールは拡散運動よりもはるかに速いため、 X 座標の各点で反応速度

$k(X)$ を与えることができ、結局次のような反応拡散方程式が成り立つ。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial X^2} + \frac{D}{k_B T} \frac{\partial}{\partial X} \left(P \frac{dV}{dX} \right) - k(X)P \quad (36)$$

右辺第一項と第二項の表す拡散型の振る舞いは Kramers 理論の高摩擦極限 (Smoluchowski 極限) の場合に対応している。このモデルはいくつかの極限的な場合に、従来の 1 次元モデルを含むことがわかる。すなわち溶媒拡散が反応速度よりもはるかに速い場合とはるかに遅い場合で、その両極限では拡散運動はあらわに反応速度に含まれなくなる。また分割面が x 軸にほぼ平行になる場合 (narrow reaction window limit) および X 軸にほぼ平行になる場合 (wide reaction window limit) には共に、反応には一方の自由度が関係なくなって 1 次元的になる。Sumi-Marcus は (36) 式をより一般的に解析することによって、分子内自由度の関与する場合の反応速度のふるまいの特徴をいくつか見いだした。溶媒の配向緩和が拡散的であっても反応速度が緩和時間よりも速い結果を与えうることや、反応系の減衰が単一の速度定数で表されずに multi-exponential になりうること、あるいは反応速度が緩和時間 τ_L に対して $\tau_L^{-\alpha}$ ($\alpha < 1$) の依存性をもつことなどを示した。溶液内での反応速度が溶媒の粘性係数の端数乗に比例するという実験結果は今までに多く知られていたことであるが、その原因は Kramers の理論からは理解できないことであった。(この問題については、次節でさらに議論したい。) Sumi-Marcus の理論は溶媒の揺らぎと分子内振動の時間的違いに注目することによって、反応の多次元運動に見通しのよい描像を与えている。このようなメカニズムは拡散的な反応とみなされてきた系をより精確に扱うときのモデルとして、一般的な応用範囲をもつと思われる。

ただし現実の系におけるポテンシャル面の形状に対する理解は、この議論の外の問題である。化学反応論を多次元的な系に拡張するとき直面する最大の問題はポテンシャル面であり、それをうまくモデル化できた場合には上で述べたような新しい概念をもたらすことができる。従来までに微視的な溶液内化学反応論で扱われてきた対象は、基本的にはほとんど一次元的な描像で記述されるものであった。多数の溶媒分子が関与する電子移動反応の場合でも、溶媒分極を反応座標とみなす Marcus のモデルが確立して以来、研究が著しく進展した。Sumi-Marcus 理論はその一つの発展であるといえる。しかし実際の反応系の多次元ポテンシャル面についての情報は意外に少なく、realistic なポテンシャル面に基づく理論的研究はまだ未開拓である。後で述べるようにスチルベンの光異性化反応ですら、反応を 1 次元的とみなすことには疑問が大きい。特にピコ秒レーザーパルスを用いた実験では励起状態のポテンシャル面上の動力学が問題になることが多いが、その場合にはポテンシャル面の計算は基底状態よりかなり困難である。このような状況においては、いくつかの代表的な系に対してできるだけ正確で詳細な知識を得ることが重要であろう。そこで次の節では代表的な系としてスチルベンの光異性化反応を例としてとりあげ、実験的研究の立場をふまえて従来までに理解されてきた内容を検討してみたい。

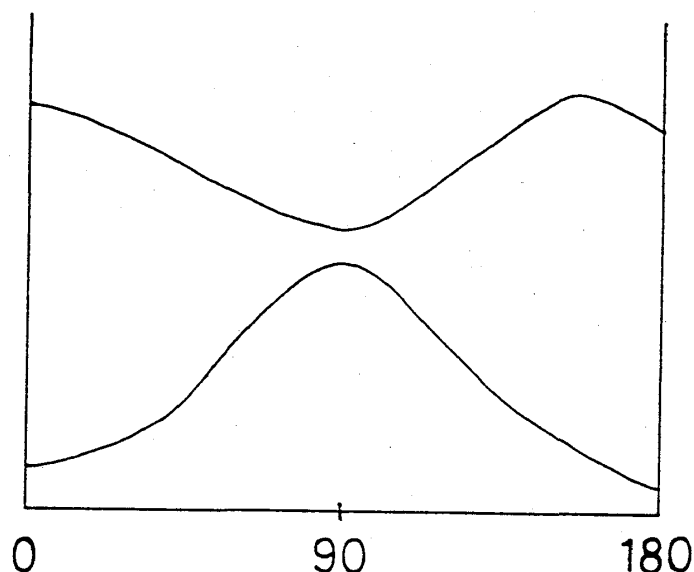


図 6: スチルベン中央 C=C 回りのねじれ角に対する S_0 と S_1 状態のポテンシャル面

3 スチルベンの光異性化反応

スチルベン (C_6H_5)HC=CH(C_6H_5) は電子基底状態で中央の C=C 二重結合に対して trans 体と cis 体の 2 つの安定構造をもつ分子であり、波長 300nm 程度以下の紫外光を吸収すると容易に異性化する。C=C 二重結合回りの回転に対するポテンシャル面はおおよそ図 6 のようになっていることが知られている。基底状態では 90° ねじれた配置は不安定であるが、一重項の第一励起状態はポテンシャルの極小に対応し、そのときの基底状態とのエネルギー差は非常に小さい。そのため trans 体と cis 体いずれの場合も光励起されると 90° ねじれた配置に向かって安定化し、内部変換を起こして電子基底状態に達した後、収率ほぼ 1 : 1 で trans 体と cis 体が生成する。気相中での詳細な実験から電子励起状態で cis 体にはポテンシャル障壁がないが、trans 体では 1200cm^{-1} 程度の障壁があり、この障壁を越える過程の速さは光励起エネルギーにも依るがほぼ数 10ps であることがわかっている。そこでこの反応は中央 C=C 結合回りの回転について一次元的な障壁越えの典型的な対象とみなされ、実験も比較的容易であることもあって、気相・溶液の両方に対して多くの研究がなされてきた。

溶液内反応としてとらえるときの一つの興味の内容は、Kramers 理論の検証であった。この問題に対しては無極性のアルカン類を溶媒として系統的に用いて摩擦を連続的に変えることによって、反応速度の変化が実証された [40]。アルカン類はメタンのような気体から超臨界中密度流体を経て、より高分子量の液体に至るまで、非常に広い範囲で溶媒の密度や摩擦を変化

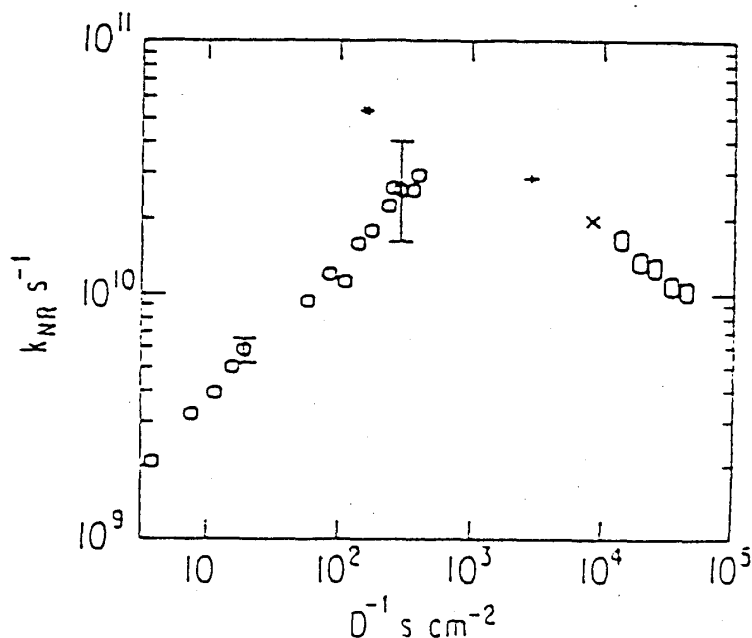


図 7: アルカン溶媒中のスチルベン光異性化レート。横軸は拡散係数の逆数、縦軸は単分子反応レート。[40] Fig. 7

させることができる。しかも無極性であるため、静電的な相互作用による副次的な効果（ポテンシャル面への摂動やいわゆる誘電摩擦 [41] など）も小さいと考えられる。得られた反応速度は図 7 のように定性的には確かに Kramers の turnover を満たしていることがわかった。スチルベンの光異性化はシクロヘキサンの椅子型 — ボート型遷移と共に [42]、Kramers 理論の検証に歴史的に重要な役割を果たした。しかしスチルベンの光異性化反応のメカニズムの全貌は意外なほど明らかにされていず、Kramers 理論の記述が本当に妥当なものかはまだ確立していない。反応速度自体も定量的に検討すると、比較的長鎖のアルカン溶媒の場合、Kramers 理論の高摩擦極限で予想される η^{-1} 型の減少よりもかなり緩やかな粘性依存性を示す [43]。この緩やかな依存性は前節で述べた Sumi-Marcus 理論の予想の限界よりもさらに緩やかである。この反応は生体高分子の電子移動反応の状況とは違って、溶媒の揺らぎと分子内振動とが時間スケールで分離されるとは考えにくい。またその他に、反応速度の絶対値のオーダー自体も遷移状態理論との比較に対して問題が残されている [40]。実際のスチルベン分子のふるまいと前節で述べたような基礎的な溶液内反応速度理論との間のギャップは相当に大きく、その間をうめるには次の二つの要因を明らかにしなければならない。一つは溶質系（スチルベン分子）のポテンシャル面であり、もう一つは微視的な溶媒和摩擦に関する知見である。前者の要因につ

いては溶液系だけでなく、気相反応とも共通の問題である。そこでまず、前者のポテンシャル面についての問題を考察してみたい。

3.1 スチルベン光異性化のポテンシャル面

この系はそもそも溶媒和の効果を問題にする以前に気相中の孤立分子の反応速度が、代表的な統計理論であるRRKM理論によって表されるかどうかは、未だに議論が分かれている[44,45]。その最大の原因の一つとしては電子励起状態でのポテンシャル面がよく分かっていないからであり、そのため励起状態（特にポテンシャル頂上）での振動数の見積もりに任意性が入り込むからである。この問題を明らかにするためにも、励起状態のポテンシャル面について確かな情報を得ることが不可欠である。スチルベン分子の規模がかなり大きいために励起状態のポテンシャル面の *ab initio* 計算は相当に困難で[46]、従来までおもに半経験的な分子軌道法による計算がなされてきた[47,48]。しかし半経験的な分子軌道法は主に基底状態に対して用いられてきた方法で、励起状態に関してはあまり信頼性が高いとはいえない。スチルベン励起状態の計算はいずれも π 電子近似であり、 π 軌道の空間内でのCI波動関数を用いて表されている。しかし共役ポリエンの $\pi\pi^*$ 励起状態については、イオンペアの性質をもつために σ 電子の分極が誘起され、それが励起エネルギーに大きく関与することが *ab initio* 計算で確かめられている[49]。 π 電子近似ではその効果を全く含まないにもかかわらず、実験値の励起エネルギーを見かけ上再現していることは、逆に計算中で用いられている半経験的なパラメーターが信頼性に乏しいことを意味しているといえる。このような場合、平衡分子構造からはずれた領域のポテンシャル面に対して正しい結果を与える保証はどこにもない。定性的にみても *trans*-スチルベン励起状態でポテンシャル障壁ができる理由は、現在2つの電子状態 1A と 1B の間の擬交差によるというのが通説になっているが[50]、それには異論もあって[48]まだ確かめられてはいない。Zewailらは[44]気相中反応の研究においてポテンシャル障壁を越える確率を扱うとき、擬交差にともなう電子状態間の非断熱遷移を問題にしなければならないと指摘しており、もしそれが正しいならば溶液内反応の場合にも同様に考察されなければならない。彼らはまた溶液内反応の場合には、溶媒の摩擦によって電子状態間遷移の断熱性が強くなる可能性を示唆している[51,52]。しかしスチルベン励起状態間の非断熱結合項の計算は、現在の電子状態理論にとっては要求が重すぎる。その前に2つの性格の異なる励起電子状態を同程度に精度良く計算することが一つの問題であり、それは擬交差について明らかにするために必要なステップである。まずポテンシャル面の大域的な性質について信頼できる情報を得ることが、*ab initio* 計算の目標となるべきであろう。その際には中央C=C回りの回転以外の他の分子振動モードも考察し、反応経路の多次元性を問題にすることができる。

中央のC=C二重結合回りの回転の他には、まず第一に2つのC-C₆H₅(フェニル基)回

りの回転が反応に寄与することが予想される。結晶中の trans- スチルベンの構造はほとんど平面的であるが、気相や溶液内では常温で $C-C_6H_5$ 回りに大振幅振動していることが知られている [53]。非断熱遷移が関与する場合、定性的にも $C-C_6H_5$ 回りのねじれ振動によって分子全体の対称性が C_2 から C_1 に低下することは、電子状態 1A と 1B のエネルギー分裂幅にも影響を与えるはずである。また実際の溶液内異性化のダイナミックスでは、かさ高いフェニル基が運動するというよりもむしろ、中央の二つの C 原子が分子平面に対して互いに反対にねじれることが中心的な役割をもつ可能性が高い。その方が溶媒の摩擦を避けて反応が進むことができ、飽和炭化水素分子鎖の異性化では同様の現象が分子動力学計算で確認されている (kink motion [54])。その場合には反応経路にも $C-C_6H_5$ 回りの回転の成分が含まれてくる。中央の $C=C$ 回転のみならず $C-C_6H_5$ 回りのポテンシャル面や擬交差の様子が明らかにされれば、異性化反応の実際のダイナミックスも相当に明らかになるであろう。その他の自由度としては、中央の $C=C$ 伸縮振動も無視できない。励起状態では中央の $C=C$ 間の二重結合性が弱まり、 $C-C_6H_5$ の結合が二重結合性を帯びるため、基底状態と励起状態では中央の $C=C$ 平衡核間距離が顕著に変化する。実験上も、光励起にともなって中央 $C=C$ と $C-C_6H_5$ の伸縮振動の励起が特に強く観測される [55]。電子状態間擬交差の起こる中央の $C=C$ ねじれ角の座標が、 $C=C$ 間距離に強く依存することがスチレン ($(C_6H_5)HC=CH_2$) の半経験的分子軌道計算で示されており [56]、それは同様の可能性をスチルベンの場合にも示唆している。

また溶液内反応の場合には、ポテンシャル障壁の高さ自体が溶媒によって変化するという指摘もある [57,58]。これは気相中でのマイクロカノニカルな反応速度 $k(E)$ の実測値をもとにカノニカルな遷移状態理論の反応速度 $k(T)$ を見積もったところ、無極性溶液内での実測の反応速度の方がそれよりもさらに大きな値を与えていたことに基づいている。遷移状態理論の反応速度は古典力学的なポテンシャル障壁越えの速度の上限を与えるので、上の結果が正しいならばそれは溶液内でポテンシャル障壁自体が減少する可能性を示唆している。ただし遷移状態理論による $k(T)$ の見積もりには状態密度分布に対する大きな任意性が含まれていて、必ずしも十分に信頼できるとはいえない。しかしアルカンなど無極性溶液中とアルコール溶液中での反応速度を比較すると、実際に顕著に異なることが報告されている [40]。アルコール溶液中での反応速度は無極性溶液中よりもはるかに大きく、また拡散係数の逆数 D^{-1} (これは高摩擦のときに粘性係数に比例する) に対して Kramers 型の -1 乗の振る舞いを示す。アルコール溶液中での反応はポテンシャル障壁がないとする研究もある [40]。電子励起状態にある分子は基底状態よりも一般に分極率が大きく、またとくに $\pi\pi^*$ 励起状態のようなイオンペア型の状態では極性溶媒と強く相互作用することは十分に考えられる。無極性溶媒についてはそのような大きな静電的相互作用を考えにくく、より分子論的な知見を必要とするであろう。励起状態にある溶質と溶媒との相互作用に対する知見は、現在のところ非常に不足している。

3.2 微視的な溶媒和摩擦の特徴

Kramers 以来の溶液内反応速度論では、溶媒の及ぼす摩擦力の性質それ自体はいわば系に応じて与えられたもので、その上で反応速度が導かれる。そのため 2.2 節で述べたような Grote-Hynes 理論の検証においても、摩擦係数 $\zeta(\omega)$ の形は分子動力学シミュレーションを行ってはいじめて決定されるものであった。これでは反応速度の理論として明らかに不完全であり、溶液系の微視的な摩擦に対する理解が求められる。溶液内での分子鎖の異性化ダイナミックスについては、多くの微視的な理論も提示されている [59,60]。そこでここではおもにスチルベンの異性化反応の場合に対して、微視的な溶媒摩擦について現在までに議論されてきた内容を考察したい。この系については、上で述べたように高粘性溶液中で反応速度が Kramers 理論の高摩擦極限に比べて異常に緩やかな粘性係数依存性を示すという問題点が残されている。この問題を明らかにするためには、ポテンシャル面の他に溶媒摩擦の性質を正しく理解することが必要であろう。

この問題に対する一つの有力な考えは、溶媒の摩擦に時間的な遅れを伴う効果を取り入れること [61] で、これは基本的に Grote-Hynes 理論の内容と同じである。2.2 節で述べたように、摩擦に時間的遅れを伴う場合に反応速度は Kramers 理論よりも大きな値を与える。高分子量の溶媒中での摩擦は大部分がポテンシャル障壁越えの時間スケールよりはるかに低振動数成分であって、ポテンシャル障壁越えの運動とはあまり結合しないと考えてよい。その結果摩擦係数の増加に対する反応速度の減衰は、Kramers 理論の予想よりも緩やかな依存性をみせしていると考えられる。この考えは溶媒摩擦の一般的な特徴をふまえているといえるが、しかし定量的な裏付けを与えることは困難である。これを定量的に扱うにはポテンシャル障壁や溶媒摩擦に関する多くのパラメーターが関与することになり、しかもそれらに対して反応速度の振る舞いは非常に敏感であるためである [61]。そこでスチルベンと類似した他の反応系の性質を調べることによって、一つの手がかりとしたい。

異性化の際にベンゼン環などかさ高い基の位置が変化する分子はスチルベン以外にも、1,4-ジフェニルブタジエンや DODCI、1,1'-ビナフタレンなど他にもあり [40]、溶液内での異性化レートが Kramers の高摩擦極限 η^{-1} からずれる振る舞いを起こす現象はそれらにも見つかっている。例えば 1,1'-ビナフタレンは 2 つのナフタレン環が結合した分子で、その間のねじれ角に対する光異性化レートが測定されている。Eisenthal らはこの系について反応速度が η^{-1} からずれる振る舞いも含めて（すなわち Kramers の中間摩擦領域を考慮にいれて）、反応速度が Kramers 理論 (8) 式で表されると述べている [62]。1,1'-ビナフタレンは 2 つのナフタレン基のねじれ角の他に大振幅振動を起こすモードをもたないため、異性化反応としては 1 次元モデルに適合しやすいと考えられる。また Hochstrasser ら [63] はスチルベンの $C-C_6H_5$ の回転をアルキル鎖で固定した分子 (1,1'-biindanylidene, "stiff stilbene") のアルカン溶液中

光異性化速度をスチルベンの場合と比較して、この場合には反応速度が Kramers の式で表現されることを報告している。スチルベンの場合の異常に緩やかな粘性係数依存性は、むしろ反応経路が多次的であることに由来する可能性も否定できない ([64], 3.1節も参照)。一方これらの反応の活性化エネルギーに着目してみると、1,1'-ビナフタレンと"stiff stilbene" でそれぞれ 1.3kcal/mol, 1.5kcal/mol [62,63] で、スチルベンの場合 (3.5kcal/mol) よりもかなり小さい。これまでの限られた実験的知見からみると、活性化エネルギーが比較的小さい系に対して Kramers の理論が妥当しやすい傾向があるようである。一般に活性化エネルギーの低い系ではポテンシャル障壁頂上での曲率 ((18) 式中の ω_{eq}) も小さくなるので、摩擦の時間的遅れの効果が現れにくくなると考えてよい。しかし現時点では Kramers の理論が成立する場合としない場合とを判断する基準は、多分に未確定である。

これらの議論の中でもやはり溶質分子に及ぼす微視的な溶媒摩擦に関する知見の不足が、ポテンシャル面と共に最大のネックになっている。特に時間的な遅れ（あるいは振動数依存性）を含んだ摩擦係数を議論するために、それを正しく評価することのできる理論が求められている。一つの有力な方法は、分子サイズのダイナミックスにたいして流体力学を拡張して適用することである。流体力学は比較的長距離にわたる分子の集団的運動に対して有効であるが、それは時間的あるいは空間的に小さな領域の振る舞いに対してもかなり有効であることが経験的に知られている [65]。ただし 10^{-13} sec オーダーに対しては通常の液体でも粘弾性体としての扱いが必要となり、また非圧縮性の仮定は成り立たなくなる。Zwanzig らは液体を特徴づけるパラメーターとして密度と粘性係数 (shear および bulk viscosity) などの他に、粘弾性体としての Maxwell 緩和時間と音速を考慮することで対応している [66]。そして彼らは線形化された Navier-Stokes 方程式をもとにして、球形分子に対する振動数依存の摩擦係数を解析的に与えた。この理論の Metiu らによる修正版 [67] が、分子動力学計算によらずに振動数依存の微視的な摩擦係数を評価するのに用いられてきた。しかしこの理論は、速度相関関数に対してサブピコ秒以下の時間領域では誤った振る舞いが認められる [66,67]。この時間オーダーのダイナミックスは 2.2節で述べたように反応速度に強く影響するものであり、溶媒和ダイナミックスの流体力学的記述は反応速度を議論する上でどの程度の有効性をもつかは今後さらに明らかにされなくてはならない。

今までの多くの議論で、溶質分子の感じる微視的な摩擦は巨視的な粘性係数を尺度として考えられてきたが、それがどの程度妥当なのだろうか。両者の関係は球形分子の並進運動の場合に、通常 Stokes 則

$$\zeta = 6\pi\eta a \text{ (stick boundary)} \quad (37)$$

$$4\pi\eta a \text{ (slip boundary)} \quad (38)$$

によって比例関係が成り立つと考える。 η は溶媒の粘性係数、 a は溶質半径、 ζ は溶質の感じる

摩擦係数である。 ζ と溶質の拡散係数 D との間に Einstein の関係式

$$\zeta = k_B T / D \quad (39)$$

が成り立ち、拡散係数 D の実測値をもとに ζ を求めることができる。ここでの摩擦係数 ζ は当然時間的な遅れを含まない。回転運動の場合には、同様に Stokes-Einstein-Debye 則

$$\tau_2 = \frac{V_p}{k_B T} \eta \text{ (stick boundary)} \quad (40)$$

が成り立つとする。ここで V_p は溶質体積であり、 τ_2 は分子配向に対するルジャンドル 2 次関数の相関時間として表される。溶質分子が球形でない場合や境界条件が stick からずれる場合には、(40) 式に適当なスケール因子をかけるが、その詳細については省略する [68]。さらに τ_2 と回転摩擦係数 ζ との間には、拡散的な状況では Einstein の関係式 (39) に対応して次の関係が成り立つ [69]。

$$\zeta = \frac{6k_B T}{I} \tau_2 \quad (41)$$

I は溶質の慣性モーメントである。(40) 式と (41) 式より、 ζ と η との間には、回転運動の場合にも比例関係が導かれる。しかし微視的な摩擦係数 ζ や回転緩和時間 τ_2 が流体力学的な記述でどこまで表すことができるのかは疑問であり、実際溶液内分子の回転緩和の研究では τ_2 と η との比例関係からのずれがしばしば観測されている [70,71,72]。非イオン性の溶質分子で τ_2 と η の比例関係からのずれが一般に最も顕著にみられるのは、溶媒分子が溶質分子と同程度以上の大きさになる場合で、一般に τ_2 は Stokes-Einstein-Debye 則の値よりも下回る [70,72]。すなわちこのときには溶媒の分子性が無視できなくなり、溶質分子の回転が受ける摩擦は有効的に小さくなることを意味している。この状況を流体力学的記述を拡張することで説明する試みとしては、溶質回転に対する“自由体積モデル” [68] や分子間角運動量移動に分子サイズでの空間的な離散性を取り入れるモデル [73] や溶質表面の境界条件 (stick ~ slip) の修正を行うモデル [74] 等が提案されており、いずれも Stokes-Einstein-Debye 則からのずれを半定量的には再現する。Hochstrasser ら [75,76] はスチルベンの光異性化反応の受ける摩擦は分子回転の受ける摩擦と類似した性質をもっていると考え、摩擦係数 ζ を見積もるのに巨視的な粘性係数 η ではなく、(41) 式より回転緩和時間 τ_2 の実験結果を用いた。その結果高粘性溶媒中での反応速度の緩やかな粘性係数 η の依存性は見かけのものであり、摩擦係数 ζ に対する反応速度依存性は Kramers の理論で表されると主張している。

このようにスチルベンの光異性化反応のような比較的単純なポテンシャル障壁越え反応であっても、実際に反応速度を議論するには多くの問題をはらんでいることが明らかとなってきた。高粘性溶液中でのスチルベンの異常な反応速度についても、上に述べたようないくつかの仮設が並立していて未解決である。Kramers の理論やその後の溶液内反応速度の理論を考察す

るときにも、その前提としてポテンシャル面や電子状態、あるいは微視的な溶媒の摩擦に対する理解が当然不可欠であるが、それは現時点の研究段階としてはいかにも不十分である。幸い実験技術や計算機の進歩によってこれらの知識は今後開拓されつつあり、上に述べたような基本的な溶液内反応理論の有効性も、それと共に改めて問い直されていくべきであろう。

参考文献

- [1] G. R. Fleming, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 81 (1986).
- [2] M. Maroncelli and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **89**, 5044 (1988).
- [3] M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **94**, 2084 (1991), and references therein.
- [4] 代表的な解説として、J. T. Hynes, "*Theory of Chemical Reaction Dynamics*", edited by M. Baer (CRC, Boca Raton, Fl, 1985), Vol. 4, p171.
- [5] P. Pechukas, "*Dynamics of Molecular Collisions*", Part B, edited by W. H. Miller (Plenum, New York, 1976), Chap. 6.
- [6] P. Pechukas, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 159 (1981).
- [7] D. G. Truhler, W. L. Hase, and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **87**, 2664 (1983).
- [8] R. I. Cukier, *J. Stat. Phys.* **42**, 69 (1986).
- [9] G. R. Fleming and P. G. Wolynes, *Phys. Today* **43**(5), 36 (1990).
- [10] H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940).
- [11] A. Nitzan, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 489 (1988).
- [12] "*Rate Processes in Dissipative Systems: 50 years after Kramers*", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, No. 3 (1991).
- [13] P. Hanggi, *J. Stat. Phys.* **42**, 105 (1986).
- [14] 久保亮五、戸田盛和、橋爪夏樹、斎藤信彦 "統計物理学" (岩波講座現代物理学の基礎6、岩波書店、1972)
- [15] R. F. Grote and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **73**, 2715 (1980).

- [16] S. A. Adelman and C. L. Brooks, III, *J. Phys. Chem.* **86**, 1511 (1982).
- [17] J. P. Bergsma, B. J. Gertner, K. R. Wilson, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **86**, 1356 (1987).
- [18] B. J. Gertner, J. P. Bergsma, K. R. Wilson, S. Lee, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **86**, 1377 (1987).
- [19] B. J. Gertner, K. R. Wilson, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **90**, 3537 (1989).
- [20] J. Chandrasekhar, S. F. Smith, and W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3049 (1984).
- [21] J. Chandrasekhar, S. F. Smith, and W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 154 (1985).
- [22] E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **85**, 865 (1986).
- [23] M. Buchner, B. N. Ladanyi, and R. M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **97**, 8522 (1992).
- [24] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **74**, 4161 (1970).
- [25] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
- [26] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, and B. C. Garrett, "*Theory of Chemical Reaction Dynamics*", edited by M. Baer (CRC, Boca Raton, Fl, 1985), Vol. 4, p65.
- [27] G. K. Schenter, R. P. McRae, and B. C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **97**, 9116 (1992).
- [28] C. A. Parr and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **75**, 1844 (1971).
- [29] R. F. Grote and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4465 (1981).
- [30] H. Sumi and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **84**, 4894 (1986).
- [31] W. Nadler and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **86**, 3906 (1987).
- [32] R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
- [33] P. F. Barbara, W. Jarzeba, *Acc. Chem. Res.* **21**, 195 (1988).
- [34] E. M. Kosower and D. Huppert, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 127 (1986).
- [35] D. F. Calef and P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **87**, 3387 (1983).

- [36] D. F. Calef and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **78**, 470 (1983).
- [37] G. van der Zwan and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **89**, 4181 (1985).
- [38] L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **49**, 295 (1980).
- [39] S. -G. Su, and J. D. Simon, *J. Chem. Phys.* **89**, 908 (1988).
- [40] J. Schroeder and J. Troe, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **38**, 163 (1987).
- [41] P. G. Wolynes, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**, 345 (1980).
- [42] D. L. Hasha, T. Eguchi, and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **75**, 1571 (1981).
- [43] G. R. Fleming, S. H. Courtney, and M. W. Balk, *J. Stat. Phys.* **42**, 83 (1986).
- [44] P. M. Felker and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **89**, 5402 (1985).
- [45] J. Schroeder and J. Troe, *J. Phys. Chem.* **90**, 4215 (1986).
- [46] G. Orlandi, P. Palmiere, and G. Poggi, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3492 (1979).
- [47] P. Tavan and K. Schulten, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 200 (1978).
- [48] J. Troe and K. -M. Weitzel, *J. Chem. Phys.* **88**, 7030 (1988).
- [49] R. J. Cave and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **91**, 4481 (1987), *ibid.* **92**, 2173 (1988).
- [50] G. Orlandi and W. Siebrand, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 352 (1975).
- [51] H. Frauenfelder and P. G. Wolynes, *Science*, **229**, 337 (1985).
- [52] J. N. Onuchic and P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **92**, 6495 (1988).
- [53] A. Hoekstra, P. Meertens, and A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2813 (1975).
- [54] (a) R. W. Pastor, R. M. Venable, and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **89**, 1112 (1988).
(b) R. W. Pastor, R. M. Venable, M. Karplus, and A. Szabo, *J. Chem. Phys.* **89**, 1128 (1988).
- [55] K. Iwata and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 462 (1992).
- [56] G. L. Bendazzoli, G. Orlandi, P. Palmieri, and G. Poggi, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 392 (1978).

- [57] G. Maneke, J. Schroeder, J. Troe, and F. Voß, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 896 (1983).
- [58] J. Schroeder and J. Troe, Chem. Phys. Lett. **116**, 453 (1985).
- [59] (a) M. Fixman and J. Kovac, J. Chem. Phys. **61**, 4939, 4950 (1974). (b) M. Fixman, J. Chem. Phys. **69**, 1527, 1538 (1978). (c) M. Fixman, Faraday Discuss. Chem. Soc. **83**, 199 (1987).
- [60] (a) G. T. Evans, Mol. Phys. **36**, 1199 (1978). (b) G. T. Evans, J. Chem. Phys. **72**, 3849 (1980). (c) G. T. Evans, J. Chem. Phys. **74**, 4621 (1981). (d) G. T. Evans and D. C. Knauss, J. Chem. Phys. **75**, 4647 (1981).
- [61] B. Bagchi and D. W. Oxtoby, J. Chem. Phys. **78**, 2735 (1983).
- [62] D. P. Millar and K. B. Eisenthal, J. Chem. Phys. **83**, 5078 (1985).
- [63] G. Rothenberger, D. K. Negus, and R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. **79**, 5360 (1983).
- [64] N. S. Park and D. H. Waldeck, J. Chem. Phys. **91**, 943 (1989).
- [65] J. P. Hansen and L. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", 2nd ed., (Academic Press, Florida, 1986), Chap. 8.
- [66] R. Zwanzig and M. Bixon, Phys. Rev. A **2**, 2005 (1970).
- [67] H. Metiu, D. W. Oxtoby, and K. F. Freed, Phys. Rev. A **15**, 361 (1977).
- [68] J. L. Dote, D. Kivelson, and R. N. Schwartz, J. Phys. Chem. **85**, 2169 (1981).
- [69] P. S. Habbard, Phys. Rev. **131**, 1155 (1963).
- [70] T. J. Chuang and K. B. Eisenthal, Chem. Phys. Lett. **11**, 368 (1971).
- [71] S. A. Rice and G. A. Kenney-Wallace, Chem. Phys. **47**, 161 (1980).
- [72] L. A. Philips, S. P. Webb, and J. H. Clark, J. Chem. Phys. **83**, 5810 (1985).
- [73] A. Gierer and K. Wirtz, Z. Naturforsch. A, **8**, 532 (1953).
- [74] M. Ahn, Chem. Phys. Lett. **52**, 135 (1977).

- [75] M. Lee, A. J. Bain, P. J. McCarthy, C. H. Han, J. N. Hasltine, A. B. Smith III, and R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **85**, 4341 (1986).
- [76] M. Lee, N. N. Haseltine, A. B. Smith III, and R. M. Hochstrasser, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5044 (1989).